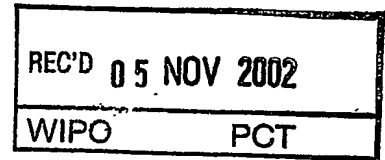


# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 101 50 480.2

**Anmeldetag:** 16. Oktober 2001

**Anmelder/Inhaber:** ExxonMobil Chemical Patents Inc., Houston, Tex./US

Erstanmelder: LINDE AKTIENGESELLSCHAFT,  
Wiesbaden/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Aufbereitung eines olefinhaltigen  
Produktstromes

**IPC:** C 07 C 7/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 6. September 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Hoiß

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



### Beschreibung

#### Verfahren zur Aufbereitung eines olefinhaltigen Produktstromes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung eines olefinhaltigen Produktstromes, der neben Ethylen und Propylen auch längerkettige Olefine und Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff (Oxygenate) enthält, wobei der Produktstrom in nacheinander folgenden Verfahrensstufen entwässert, gegebenenfalls mehrstufig komprimiert und getrocknet wird und anschließend einer Fraktionierung zugeführt wird.

- 10 In der Vergangenheit ist vielfach darüber nachgedacht worden, Olefine aus Methanol herzustellen. Entsprechende Projekte scheiterten jedoch oft an mangelnder Wirtschaftlichkeit. Die Gewinnung von Olefinen aus Methanol wäre allerdings als interessante Alternative zur herkömmlichen Olefinerzeugung aus Erdöl anzusehen. Methanol gilt nämlich als ein lager- und handelbares Zwischenprodukt zur
- 15 Verwertung von bisher nicht genutztem Erdgas. Somit könnte der steigende Olefinbedarf auf dem Weltmarkt auch durch Nutzung von sehr billigem Methan bedient werden. Deshalb werden Prozesse entwickelt, die aus Methanol kürzkettige Olefine gewinnen. Solche Prozesse arbeiten z. B. katalytisch nach der Summenformel  $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Im katalytischen Prozess entstehen außer den ge-
- 20 wünschten Olefinen Ethylen und Propylen noch längerkettige Olefine und besonders unerwünschte Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff (Oxygenate) wie Alkohole, Ketone und organische Säuren. Daher ist eine aufwendige Nachreinigung des Reaktionsprodukts erforderlich. Ein besonders zu beachtendes Oxygenat ist Di-Methyl-Ether (DME), weil es das leichteste Oxygenat ist und sich in Destillationen
- 25 ähnlich wie  $\text{C}_3$  verhält. Darüber hinaus ist es nur wenig polar.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art so auszugestalten, das auf wirtschaftliche Weise eine effiziente Entfernung der Oxygenate erreicht wird.

30

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass aus dem nach mindestens einer der Kompressionsstufen und vor der Trocknungsstufe anfallenden gasförmigen

Produktstrom die Oxygenate in einer Waschkolonne mit Methanol ausgewaschen werden.

- 5 Der Erfindung liegt dabei die Überlegung zugrunde, dass die bei herkömmlichen Ethylenanlagen vorgesehenen Trocknungsstufen nicht für den Durchsatz von Oxygenaten wie Aldehyden und Ketonen ausgelegt sind. Darüber hinaus können Polymerisationsreaktionen die aktiven Oberflächen der Trocknungsstufen zu schnell reduzieren. Bisher sind keine Trockner bekannt, die auch für solche Komponenten geeignet sind. Daher müssen die Oxygenate aus dem Produktstrom entfernt werden, bevor dieser in den aus Trocknung und Fraktionierung bestehenden kalten Teil der
- 10 Aufbereitungsanlage eintritt.

- Eine denkbare Möglichkeit zur Entfernung der Oxygenate wäre, das gesamte zur Olefinsynthese vorgesehene frische Methanol vor der Olefinsynthese zur
- 15 Auswaschung der Oxygenate aus dem Produktstrom zu verwenden. Dadurch wird jedoch die Olefinsynthese mit Reaktionsprodukten aus der Olefinsynthese belastet. Dies kann zur Anreicherung unerwünschter Komponenten führen.

- Die Erfindung geht nun davon aus, dass der Produktstrom wie in konventionellen
- 20 Ethylenanlagen vor der Fraktionierung gequenchet (entwässert), komprimiert und getrocknet wird. Der zusätzlich notwendige Verfahrensschritt der Oxygenatentfernung ist nach mindestens einer der Kompressionsstufen, insbesondere zwischen der 3. und 4. Kompressionstufe, und vor der Trocknungsstufe eingebaut. Hierzu ist eine Waschkolonne vorgesehen, in der die Oxygenate aus dem gasförmigen Produktstrom
- 25 mit Methanol ausgewaschen werden. Aufgrund der genannten Anordnung der Waschkolonne im Gesamtprozess genügt eine sehr kleine Menge Methanol, z. B. 1 – 10%, insbesondere ca. 3% des gesamten Rohmethanols, um die Oxygenate bis zu einem akzeptablen Grenzwert auszuwaschen.

- 30 Vorzugsweise wird bei der Methanolwäsche anfallendes Kopfgas mit Wasser gewaschen, wobei bei der vorhergegangenen Methanolwäsche verdampftes Methanol ausgewaschen wird. Der bei dieser Wasserwäsche anfallende gasförmige Produktstrom enthält neben den Olefinen nur noch Spuren an Oxygenaten und Methanol. Er wird schließlich der Trocknung und Fraktionierung zugeführt.

35

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird die Wasserwäsche in einer weiteren Sektion der für die Methanolwäsche vorgesehenen Waschkolonne durchgeführt. Zweckmäßiger Weise ist hierfür eine einzige Waschkolonne vorgesehen, wobei im unteren Teil der Waschkolonne die

5 Methanolwäsche durchgeführt wird und im oberen Teil die Wasserwäsche.

Eine Weiterbildung des Erfindungsgedankens sieht vor, dass der Austrittsdruck mindestens einer der Kompressionstufen so eingestellt wird, dass gegebenenfalls nach Abkühlung neben dem gasförmigen Produktstrom ein kohlenwasserstoffhaltiges

10 Kondensat anfällt, in dem schwere Oxygenate gelöst sind. Das Kondensat wird vorzugsweise einer Strippkolonne zugeführt, in der ein Kopfprodukt aus leichten Kohlenwasserstoffen und ein Sumpfprodukt aus C5+ Kohlenwasserstoffen und schweren Oxygenaten gewonnen wird. Das Kopfprodukt aus leichten Kohlenwasserstoffen wird zweckmäßigerweise zu mindestens einer Kompressionstufe

15 zurückgeführt. Das Sumpfprodukt aus schweren Kohlenwasserstoffen und Oxygenaten kann einer Weiterverarbeitung zugeführt werden.

Mit der Erfindung wird ein wirtschaftliches Verfahren zur Entfernung von Oxygenaten aus einem olefinhaltigen Produktstrom zur Verfügung gestellt, das bei sehr geringem

20 Investitionsaufwand eine effektive Oxygenatabtrennung ermöglicht. Von Vorteil ist ferner, dass nur eine sehr geringe Menge an Methanol mit gelösten Oxygenaten verschmutzt wird. Die Olefinsynthese aus Methanol wird daher durch die Oxygenatentfernung nicht beeinträchtigt. Nahezu die gesamte Menge an frischem Methanol steht für die Olefinsynthese zur Verfügung. Nur ein verschwindend kleiner

25 Teil, z. B. 1 – 10%, insbesondere ca. 3%, werden für die Oxygenatentfernung verbraucht.

Im folgenden soll die Erfindung anhand eines in der Figur schematisch dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

30 Der neben Ethylen und Propylen auch längerkettige Olefine und Oxygenate enthaltende Produktstrom aus einem in der Figur nicht dargestellten Reaktor zur Herstellung von Olefinen aus Methanol wird über Leitung 1 einer Gas-Flüssig-Trennung 2 zugeführt. Das geringe Mengen an Kohlenwasserstoffen enthaltende

35 Kondensat wird über Leitung 3 einem Dreiphasenabscheider 4 zugeführt. Anfallendes

Gas und Wasser wird über Leitungen 6 und 7 zu den Kompressionsstufen zurückgeleitet. In dem verbleibenden Kohlenwasserstoffe enthaltenden Kondensat ist ein großer Anteil an schweren Oxygenaten gelöst. Dieses Kondensat wird in eine Strippkolonne 5 eingeleitet. In der Strippkolonne anfallendes Kopfgas wird über Leitung 8 zu den Kompressionsstufen zurückgeführt. Als Sumpfprodukt werden schwere C5+ Kohlenwasserstoffe abgezogen, in denen schwere Oxygenate gelöst sind. Dieser Nebenproduktstrom kann einer Weiterverarbeitung zugeführt werden. Der in der Gas-Flüssig-Trennung 2 anfallende Produktstrom wird über Leitung 10 nach geringfügiger Anwärmung mittels eines Wärmetauschers 11 in den Sumpf einer Waschkolonne 12 eingeleitet. Im unteren Teil 13 der Waschkolonne 12 werden die Oxygenate mittels frischen Methanols, welches über Leitung 15 der Waschkolonne 12 zugeführt wird, aus dem Produktstrom ausgewaschen. Das Kopfgas der Methanolwäsche wird in eine weitere Wäsche geleitet, wobei hierfür der obere Teil 14 der Waschkolonne vorgesehen ist. Dort wird verdampftes Methanol mit frischem Wasser, das über Leitung 16 der Waschkolonne 12 zugeführt wird, ausgewaschen. Das Kopfgas des oberen Teils 14 der Waschkolonne 12 enthält nur noch tolerierbare Spuren an Oxygenaten und Methanol. Es wird über Leitung 17 z. B. einer Laugenwäsche und der Trocknungsstufe zugeführt. Anschließend wird eine in der Figur nicht dargestellte Fraktionierung durchgeführt. Das Sumpfprodukt der Wasserwäsche wird teilweise durch den unteren Teil 13 der Waschkolonne 12 hindurchgeleitet, teilweise an diesem vorbei über Leitung 19 in eine nachgeschaltete Entspannungstrommel 20. In der Entspannungstrommel 20 anfallendes Gas enthält noch Ethylen und Propylen und wird deswegen über die Kompressionsstufen in den Prozess zurückgeführt. Die in der Entspannungstrommel 20 anfallende Flüssigkeit ist eine Methanol-Wasser-Lösung die in hoher Konzentration die Oxygenate enthält. Diese wird über Leitung 22 abgezogen und kann einer Verbrennung zugeführt oder anderweitig verwertet werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, diese Lösung einer in der Anlage schon vorhandenen destillativen Methanol-Wasser-Trennung zuzuführen, wobei die Oxygenate im Destillat bleiben. Die Lösung kann auch zusammen mit dem Methanol in den Prozess zurückgeführt werden. Durch weitere Trennschritte kann auch sauberes Methanol gewonnen und das Oxygenat verworfen werden. Bei leichtem Abgas kann es sinnvoll sein, den Druck in der Leitung 1 nach den Kompressionsstufen so zu wählen, dass kein Kohlenwasserstoffkondensat anfällt und somit der Dreiphasenabscheider 4 und die Strippkolonne 5 entfallen können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung eines olefinhaltigen Produktstromes, der neben Ethylen und Propylen auch längerkettige Olefine und Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff (Oxygenate) enthält, wobei der Produktstrom  
5 in nacheinander folgenden Verfahrensstufen entwässert, ggf. mehrstufig komprimiert und getrocknet wird und anschließend einer Fraktionierung zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem nach mindestens einer der Kompressionsstufen und vor der Trocknungsstufe anfallenden gasförmigen Produktstrom (10) die Oxygenate in einer Waschkolonne (12) mit Methanol  
10 ausgewaschen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Methanolwäsche anfallendes Kopfgas mit Wasser gewaschen wird, wobei verdampftes Methanol ausgewaschen wird und der dabei anfallende gasförmige  
15 Produktstrom (17), der neben den Olefinen nur noch Spuren an Oxygenaten und Methanol enthält, der Trocknung und Fraktionierung zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wasserwäsche (14) in einer weiteren Sektion der für die Methanolwäsche (13) vorgesehenen  
20 Waschkolonne (12) durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 – 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Austrittsdruck mindestens einer der Kompressionsstufen so eingestellt wird, dass gegebenenfalls nach Abkühlung neben dem gasförmigen Produktstrom (10) ein  
25 kohlenwasserstoffhaltiges Kondensat (3) anfällt in dem schwerere Oxygenate gelöst sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Kondensat (3) einer Strippkolonne (5) zugeführt wird, in der ein Kopfprodukt (8) aus leichten  
30 Kohlenwasserstoffen und ein Sumpfprodukt aus C5+ Kohlenwasserstoffen und schweren Oxygenaten gewonnen wird.

P01188-DE/AVA = EM-AVA 2448  
16.10.2001 - Thomas Lehner

6

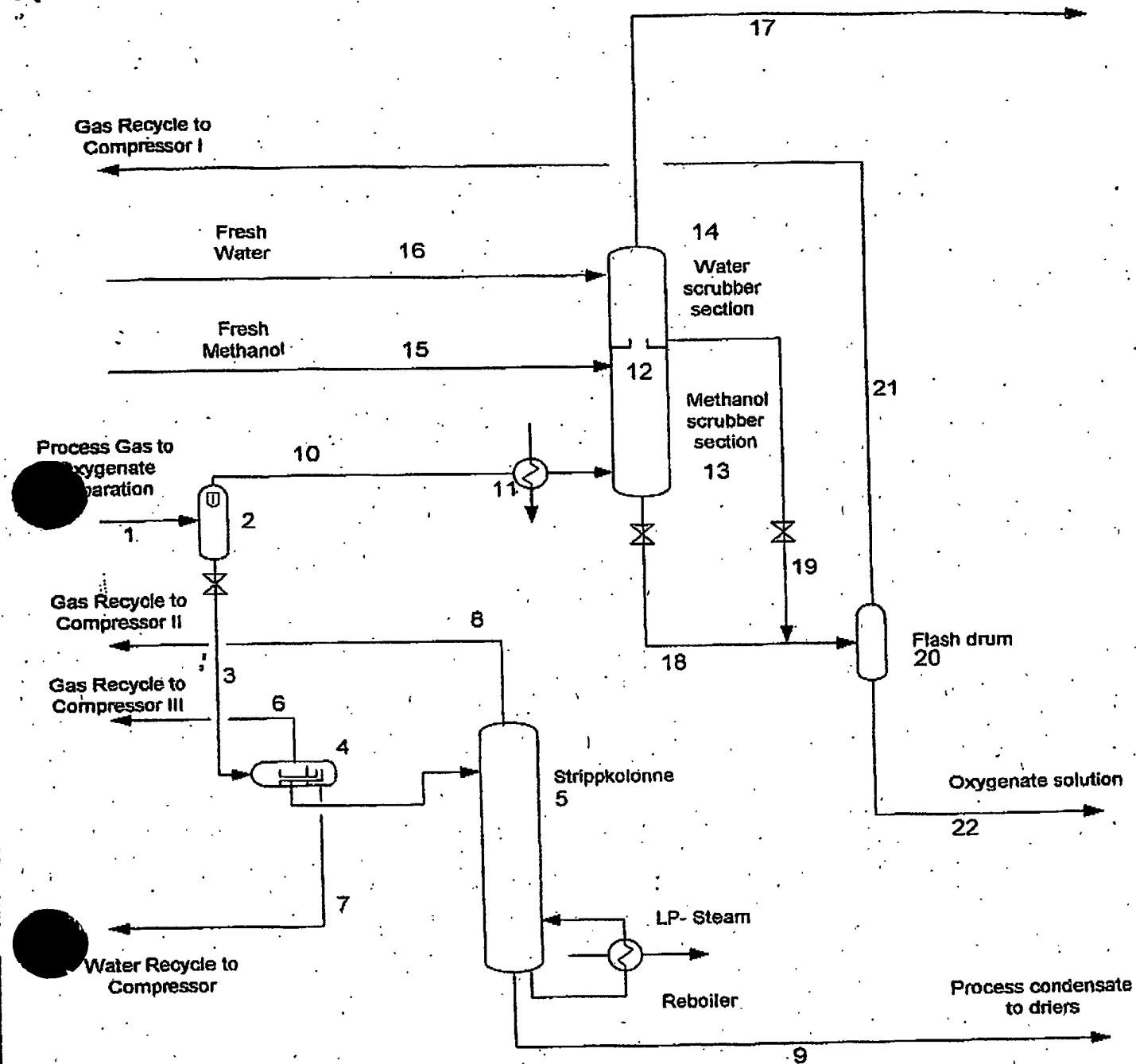
- 6: Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Kopfprodukt (8) aus leichten Kohlenwasserstoffen zu mindestens einer Kompressionsstufe zurückgeführt wird.

### Zusammenfassung

#### Verfahren zur Aufbereitung eines olefinhaltigen Produktstromes

- Es wird ein Verfahren zur Aufbereitung eines olefinhaltigen Produktstromes (1) beschreiben, der neben Ethylen und Propylen auch längerkettige Olefine und Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff (Oxygenate) enthält. Ein solcher Produktstrom (1) kann insbesondere bei einer Olefinsynthese aus Methanol anfallen. Der Produktstrom wird in nacheinanderfolgenden Verfahrensstufen entwässert, gegebenenfalls mehrstufig komprimiert und getrocknet. Anschließend wird er einer Fraktionierung zugeführt. Zur Entfernung der unerwünschten Oxygenate wird vorgeschlagen, aus dem nach den Kompressionsstufen und vor der Trocknungsstufe anfallenden gasförmigen Produktstrom die Oxygenate in einer Waschkolonne (12) mit Methanol auszuwaschen. (Figur)



**FIGUR**